



IFW

PATENT
81707.0186

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Koichi NAGASAKI

Serial No: 10/603,570

Filed: June 25, 2003

For: Thermoelectric Module and Process
For Producing The Same

Art Unit: 1753

Examiner: Anthony D. Fick

Conf. No.: 3362

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2002-186853 which was filed June 26, 2002, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

Date: February 22, 2007

By: _____

Troy M. Schmelzer
Registration No. 36,667
Attorney for Applicant(s)

500 South Grand Avenue, Suite 1900
Los Angeles, California 90071
Telephone: 213-337-6700
Facsimile: 213-337-6701

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2002年 6月26日
Date of Application:

出願番号 特願2002-186853
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
country code and number
of your priority application,
which is used for filing abroad
under the Paris Convention, is

JP2002-186853

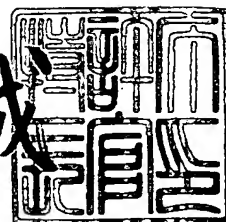
願人 京セラ株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2007年 2月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋 誠



出証番号 出証特2007-3005020

【書類名】 特許願

【整理番号】 26773

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 35/14

【発明者】

 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 1 号 京セラ株式会社鹿児島
 国分工場内

 【氏名】 長崎 浩一

【特許出願人】

 【識別番号】 000006633

 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地

 【氏名又は名称】 京セラ株式会社

 【代表者】 西口 泰夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005337

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電モジュール及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持基板と、複数の熱電素子と、該熱電素子と前記支持基板に挟持されるように設けられた半田層とを具備し、該半田層に含まれるボイドを前記支持基板の主面に投影したボイド投影面積が前記半田層の全面積の 1～20%であることを特徴とする熱電モジュール。

【請求項 2】 前記半田層の厚みが、10～50 μm であることを特徴とする請求項 1 記載の熱電モジュール。

【請求項 3】 前記ボイドの平均径が、1～100 μm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱電モジュール。

【請求項 4】 前記ボイドの前記支持基板の主面への投影形状が、略円形であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の熱電モジュール。

【請求項 5】 前記半田層が、Sn-Sb 半田及び／又は Au-Sn 半田からなることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の熱電モジュール。

【請求項 6】 前記熱電素子が、Bi、Sb、Te 及び Se のうち少なくとも 2 種を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の熱電モジュール。

【請求項 7】 半田粉末とボイド形成剤とを含む半田ペーストを作製し、該半田ペーストを用いて、熱電素子と支持基板との間に半田ペースト層を形成し、しかる後に熱処理することを特徴とする熱電モジュールの製造方法。

【請求項 8】 前記ボイド形成剤が、前記半田粉末よりも融点の低い樹脂であることを特徴とする請求項 7 記載の熱電モジュールの製造方法。

【請求項 9】 前記半田粉末の融点が 400℃以下であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の熱電モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体等の発熱体の冷却等に好適に使用され、熱電特性に優れる熱電モジュール及びその製造方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

ペルチェ効果を利用した熱電モジュールは、図1に示すように支持基板1、2の表面に、それぞれ配線導体3、4が形成され、熱電素子5が配線導体3、4によって挟持されるとともに、電氣的に直列に連結されるように構成されている。

【0003】

これらのN型熱電素子5a及びP型熱電素子5bは、交互に配列し、電氣的に直列になるように配線導体3、4で接続され、さらに外部接続端子9に接続しており、外部接続端子9に固定される外部配線を通じて、外部から熱電素子5に直流電圧を印加することができ、その電流の向きに応じて吸熱あるいは発熱を生じせしめることが出来る。

【0004】

上記の配線導体3、4は、大電流に耐え得るように、通常は銅電極が用いられ、配線導体3、4に熱電素子5が半田で接合されている。

【0005】

上記のような熱電モジュールは、構造が簡単で、取扱が容易であるにもかかわらず、安定な特性を維持することが出来るため、広範囲にわたる利用が注目されている。特に、小型で局所冷却ができ、室温付近の精密な温度制御が可能であるため、半導体レーザや光集積回路等に代表される一定温度に精密制御される装置や小型冷蔵庫等に利用されている。

【0006】

このような小型の熱電モジュールを作製する手段としては、N型熱電素子5aとP型熱電素子5bの原料粉末をそれぞれ用いてホットプレス等の方法により得られた焼結体や結晶体を一定厚みにスライスした後、このスライス材にNiメッキし、チップ状にダイシングすることによってN型熱電素子5aおよびP型熱電素子5bを得る方法が用いられている（例えば、特開平1-106478号公報）。

【0007】

このN型熱電素子5aとP型熱電素子5bを使って熱電モジュールを作製する

にあたっては、電極の役割を果たす複数の配線導体 3 を設けた電気絶縁性の支持基板 1 上に半田ペーストを塗布し、その上に前記チップ状の N 型熱電素子 5 a と P 型熱電素子 5 b を交互に載置したのち、もう一枚の電極配線導体 4 付き支持基板 2 で挟み込むようにした後、半田ペーストをリフローさせて熱電素子を製造することが特開平 10-215005 号公報に記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開平 10-215005 号公報に記載の熱電素子の製造方法では、支持基板と熱電素子とを半田を用いて強固に連結しているため、支持基板と熱電素子の熱膨張係数差により、長年の使用においては半田層や熱電素子の内部にクラックが発生し、性能が劣化するという問題があった。

【0009】

即ち、熱電モジュールは度重なる温度変化や外的な振動・衝撃によって、熱電素子の側面や半田接合部分あるいはメッキ層が、熱電素子や支持基板の熱膨張差やメッキの内部応力に耐えきれずにクラックや変形を生じることが避けられなかった。

【0010】

したがって、本発明の目的は、低コストながら接合信頼性の高い熱電モジュール及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱電モジュールにおける支持基板と熱電素子との間で生じる熱応力を、半田層に存在せしめたボイドによって吸収せしめ、熱電素子に発生するクラックや変形を抑制することができるという新規な知見に基づき、その結果、接合信頼性を著しく高めた熱電モジュールを実現したものである。

【0012】

即ち、支持基板と、複数の熱電素子と、該熱電素子と前記支持基板に挟持されるように設けられた半田層とを具備し、該半田層に含まれるボイドを前記支持基板の主面に投影したボイド投影面積が前記半田層の全面積の 1～20%であるこ

とを特徴とするものである。

【0013】

特に、前記半田層の厚みが、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これによって、ボイドを含ませるに十分な半田層厚みにできるため、ボイドによって半田層が弾塑性変形可能になり熱電モジュールの信頼性をさらに高めることができる。

【0014】

また、前記ボイドの平均径が、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。これによって、半田層が接合強度を低下させることなくボイドを含ませることが可能になるため、熱電モジュールの信頼性をさらに高めることができる。

【0015】

さらに、前記ボイドの前記支持基板の主面への投影形状が、略円形であることが好ましい。これによって、発生する熱応力を効果的に吸収することができ、かつボイドのエッジを起点としたクラックを誘発する恐れがないため、熱電モジュールの信頼性をさらに高めることができる。

【0016】

また、前記半田層が、 $\text{Sn}-\text{Sb}$ 半田及び／又は $\text{Au}-\text{Sn}$ 半田からなることが好ましい。これによって、ボイドを含有させた半田層が有効に弾塑性変形可能になり、熱電モジュールの信頼性をさらに高めることができる。

【0017】

さらに、前記熱電素子が、 Bi 、 Sb 、 Te 及び Se のうち少なくとも2種を含むことが好ましい。これにより、熱電素子の特性を高めることができ、それによって冷却性能の高い熱電モジュールを得ることができる。

【0018】

また、本発明の熱電モジュールの製造方法は、半田粉末とボイド形成剤とを含む半田ペーストを作製し、該半田ペーストを用いて、熱電素子と支持基板との間に半田ペースト層を形成し、しかる後に熱処理することを特徴とするもので、これによって、本発明の熱電モジュールを容易に、且つ低コストで作製することができる。

【0019】

特に、前記ボイド形成剤が、前記半田粉末よりも融点の低い樹脂であることが好ましい。これにより、半田層を形成する熱処理時にボイド形成剤を揮発させ、所望の大きさの気泡を形成することが容易となる。

【0020】

また、前記半田粉末の融点が400℃以下であることが好ましい。これにより、熱処理による熱電素子の特性劣化を防止することができ、優れた特性と信頼性を確保することが容易となる。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明品の熱電モジュールは、図1に示したように、支持基板1、2の主面にそれぞれ配線導体3、4が設けられ、複数の熱電素子5が配線導体3、4によって挟持され、且つ複数の熱電素子5は、N型熱電素子5aとP型半導体5bが交互に配列し、電氣的に直列に接続されたが設けられている。なお、N型熱電素子5aとP型半導体5bは、複数対となっている。

【0022】

図1における一对の熱電素子5は、支持基板1、2に配線導体3、4を介して固定される。即ち、図2に示すように、配線導体3、4と熱電素子5a、5bの接合部は、配線導体3、4の表面に、半田層6、メッキ層7（Niメッキ層7a、Auメッキ層7b）を介して、N型熱電素子5aおよびP型熱電素子5bを交互にそれぞれ1対ずつ固着し、PNPNPNの順に電氣的に直列に接続されるように構成され、外部接続端子9に接続されたリード線を介して印加される直流電圧によって発生する電流の向きに応じて、吸熱あるいは発熱を生じせしめることが出来る。

【0023】

本来、冷却に使用する熱電モジュールは、その支持基板2に熱源が接するとともに、支持基板1は放冷又は冷却されるため、支持基板1、2間に温度差を生じるが、支持基板1、2と熱電素子5及び半田層6は、それぞれ熱膨張率が異なるため、これらを一体化すると熱膨張差によって生じる大きな歪みが応力（熱応力

）となり、熱電素子 5 や半田層 6 にクラックや剥離を生じさせ、その結果、熱電素子 5 の特性劣化や半田層 6 の耐久性劣化を引き起こす。

【0024】

本発明によれば、半田層 6 にボイド 8 を含むことが重要である。しかも、半田層 6 に含まれる全ボイドを支持基板 1、2 の主面に投影したボイド投影面積を S_v 、半田層 6 の支持基板 1、2 の主面に投影した全面積を S_t としたとき、半田層 6 の全面積 S_t に対するボイド投影面積 S_v の面積比 S_v/S_t が 1 ～ 20 % であることが重要である。

【0025】

このように特定量のボイド 8 を半田層 6 に存在せしめることによって、発生する熱応力を半田層 6 で効果的に吸収させることができ、その結果、熱電素子 5 に発生するクラックによる性能指数の劣化、或いは半田層 6 に発生するクラックや剥離により接触抵抗の上昇による発熱、電流の導通不良等の問題を防止でき、熱電モジュールの信頼性を顕著に高めることができる。

【0026】

特に、性能指数の変化率を低くするとともに、衝撃に対する信頼性を高めるため、その下限値は 3 %、更には 5 % であることが好ましく、その上限値は 18 %、更には 15 % であることが好ましい。

【0027】

なお、支持基板 1、2 に対する半田層 6 の投影した面積が 1 cm^2 以上になる場合には、ボイド 8 が 1 個 / cm^2 以上、即ち面積 1 cm^2 当たりにつき 1 個以上、特に 10 個以上、さらには 50 個以上、より好適には 100 個以上の割合で存在することが好ましい。このような割合でボイドを存在せしめることによって、さらに一層効果的に応力を吸収し、熱電モジュールの信頼性を改善できる。

【0028】

ボイド 8 の平均径は、下限値はボイド形成剤の扱い易さにより $1 \mu\text{m}$ 、特に $5 \mu\text{m}$ 、更には $10 \mu\text{m}$ 、上限値は接合強度を維持することが容易となるため、 $80 \mu\text{m}$ 、特に $50 \mu\text{m}$ 、更には $30 \mu\text{m}$ 、より好適には $20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ボイド 8 の平均径を上記のように設定することにより、半田層の接合強

度を維持したままボイド8を含有せしめるため、熱電モジュールとしてさらに信頼性を高めることができる。

【0029】

また、ボイド8の形状は、略球状が好ましいが、この球形を一方向に押しつぶしたような扁平形状でも同様の効果が得られる。即ち、ボイド8を支持基板1の主面へ投影した形状が略円形である。このように、支持基板1に投影したボイド形状が円形に近いと、発生する熱応力を効果的に吸収し、応力集中を容易に防止することができるため、ボイド8のエッジを起点とするクラックの誘発を効果的に防止でき、熱電モジュールとしての信頼性をさらに高めることができる。

【0030】

なお、上記扁平形状におけるボイド8の断面（支持基板1に垂直な面への投影形状）は楕円形状が良いが、図3に示したように、主体が平板に近い形状で、両端面が楕円形状であるような形状でも良い。

【0031】

半田層6は直接的には熱電素子5に濡れ難いため、熱電素子5には半田層6との濡れ性が高いメッキ層7を施して改善するのが良い。例えば、熱電素子5の表面に、厚み $1\sim 40\mu\text{m}$ のNiメッキ層7a、厚み $0.01\sim 10\mu\text{m}$ のAuメッキ層7bとからなるメッキ層7を形成することができ、これにより、濡れ性を高めるとともに、高い加工性を維持し、密着強度とその信頼性をさらに高めることが可能となる。

【0032】

また、前記半田層6の厚みは、 $10\sim 50\mu\text{m}$ 、特に $15\sim 45\mu\text{m}$ 、さらには $20\sim 40$ 、より好適には $25\sim 35\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような厚み範囲に設定することにより、複数のボイドを含ませることが容易となるとともに、これによって半田層6が弾塑性変形可能となり、熱応力を吸収して、熱電モジュールの信頼性向上に有効である。

【0033】

さらに、前記半田層6の成分は、90%以上のSnに対し10%以下のSbを含むSn-Sb半田、または60%以上のAuに対し40%以下のSnを含むA

u-Sn 半田であるのが良い。このような半田を使用することによって、ボイドを含む半田層 6 の弾塑性変形を可能とし、熱電モジュールの信頼性をさらに高めることができる。

【0034】

熱電素子 5a、5b は、Bi、Sb、Te 及び Se のうち少なくとも 2 種を主成分とすることが好ましい。特に、 A_2B_3 型金属間化合物及びその固溶体であることが好ましい。ここで、A が Bi 及び／又は Sb、B が Te 及び／又は Se からなる半導体結晶であって、特に組成比 B/A が 1.4～1.6 であることが、室温における熱電特性を高めるために好ましい。

【0035】

A_2B_3 型金属間化合物としては、公知である Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 の少なくとも 1 種であることが好ましく、固溶体として Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 の固溶体である $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ ($x=0.05\sim0.25$)、又は Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の固溶体である $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ ($x=0.1\sim0.6$) 等を例示できる。

【0036】

N 型熱電素子 5a を製造する場合には、金属間化合物を効率よく半導体化するために、ドーパントとして I、Cl 及び Br 等のハロゲン元素を含むことが好ましい。このハロゲン元素は、半導体化の点で、上記の金属間化合物原料 100 重量部に対して 0.01～5 重量部、特に 0.01～0.1 重量部の割合で含まれることが好ましい。

【0037】

一方、P 型熱電素子 5b を製造する場合には、キャリア濃度調整のために Te を含むことが好ましい。これにより、N 型熱電素子 5a と同様に、熱電特性を高めることができる。

【0038】

そして、熱電素子 5 は、硬度が 0.5 GPa 以上であれば、より信頼性に優れたものとなる。すなわち、モジュール組み立て時や熱電モジュールとして使用中に振動や衝撃による変形や、その変形が原因となる破損を防止することができる。

。特に、機械的信頼性をさらに向上させるため、硬度が0.5 GPa以上、更には0.8 GPa以上であることが好ましい。

【0039】

なお、ここで述べる硬度とは、マイクロビッカース硬度を意味するものであり、たとえば、島津製作所製マイクロビッカース硬度計HMV-2000型を用いて荷重25 gfを15秒間印加することによって測定することができる。

【0040】

また、N型及びP型の熱電素子5a、5bの比抵抗が、 $5 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$ 以下、特に $1.5 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$ 以下であることが好ましい。これにより、熱電素子5の内部で発生するジュール熱を抑制することができ、効率良く冷却することができる。

【0041】

このような構成を有する熱電モジュールは、機械的強度ならびに冷却能力に優れ、それらの信頼性が高いという特徴を有するため、光検出素器、半導体製造装置等の電子冷却素子及び半導体レーザや光集積回路などの恒温化、フロンレス小型冷蔵庫等に好適に使用することができる。

【0042】

次に、熱電モジュールの製造方法について説明する。

【0043】

まず、熱電素子を作製するため、熱電半導体からなる原料粉末を準備する。この原料は、Bi、Sb、Te及びSeのうち少なくとも2種を含む化合物を主体とする原料粉末であれば、特別に制限されるものではないが、特に Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 及び Sb_2Te_3 のうち少なくとも1種を含むことが好ましく、これによって組成ずれの危険が低くなり、より均一な組成及び組織を有する焼結体を得ることができる。

【0044】

例えば、P型熱電素子5bとして $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{80}$ を作製する場合、 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 とを2：8の割合で混合して用いればよく、また、N型熱電素子5aとして $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_5$ を作製する場合

、 Bi_2Te_3 と Bi_2Se_3 とを95:5の割合で混合して用いればよく、組成のずれが起こり難く、また混合を十分することにより原料粉末の均一性が確保しやすい。

【0045】

また、この際これらの原料粉末の純度はいずれも99.9%以上、特に99.99%以上、更には99.999%以上であることが好ましい。原料粉末に含まれる不純物は、半導体特性及び熱電特性を低下させる傾向があるため、安定して高性能の熱電素子5を作製するためには上記の純度を有することが好ましい。

【0046】

なお、N型熱電素子5aを作製するため、ドーパントとしてキャリア濃度の調整を目的として、 HgBr_2 や SbI_3 等のハロゲンを含む化合物を添加することが好ましい。これにより、安定した半導体特性を得ることができる。

【0047】

上記の化合物粉末を目的の組成になるよう混合し、所望により成形体を作製し、これをホットプレス法、SPS（放電プラズマ焼結）等の公知の焼成方法を用いて焼結体を作製する。

【0048】

なお、所望により、原料粉末中の酸素除去や焼結体の特性向上を目的として、水素ガス等の還元性雰囲気中で焼成を行うこともできる。

【0049】

次に、インゴット状の焼結体をワイヤーソーやダイシングソー等によってスライスし、ウェハ形状に加工する。この後、ウェハ形状焼結体の主面及び対向主面に厚み1~40 μm のNiメッキ層7aを形成する。熱電素子は半導体であるため、熱電素子へのNiメッキ層7a形成には、無電解メッキが適している。なお、無電解Niメッキには、Ni-B系のものと、Ni-P系のものが良く知られているが、十分な密着性が得られれば、いずれでも良い。

【0050】

Niメッキ層7aに対し、AuメッキからなるAuメッキ層7bを形成することにより、半田層6との濡れ性を高め、その結果、半田層6の接合強度と信頼性

を容易に向上できる。Auメッキ層7bの厚みは、濡れ性に加えて材料コスト、Auの延性による加工性低下を考慮すると0.01～10 μ mが良い。

【0051】

なお、Auメッキ層7bはNiメッキ完了後に一般的な電解メッキ、無電解メッキのいずれでも良い。また、各メッキ層7a、7bの厚みは、メッキを施した熱電素子5の断面を電子顕微鏡により数千倍に拡大して観察すれば、容易に測定することが出来る。

【0052】

次に、Niメッキ層7a及びAuメッキ層7bからなるメッキ層7を施したウェハ状の焼結体に対し、周知の方法でダイシングし、支持基板1、2に搭載するチップ形状の熱電素子5に仕上げる。

【0053】

なお、上記焼結体の代わりに、溶製法等によってインゴット状の熱電半導体結晶を作製し、これを加工して単結晶からなる熱電素子5を作製しても良い。

【0054】

次に、得られた熱電素子5と別途用意した支持基板2を、半田層6で接合する。この接合時に、半田層6の内部にボイド8を形成することが重要である。

【0055】

本発明によれば、ボイド8を形成する手段として、半田リフロー時に昇華して気泡（ボイド）になるようなボイド形成剤を、あらかじめ半田ペースト中に添加する。即ち、半田粉末とボイド形成剤とを含む半田ペーストを作製し、この半田ペーストを支持基板1、2上に設けられた配線導体3、4表面に塗布し、得られた半田ペースト層の上に熱電素子5を載置した後、これを熱処理する。

【0056】

なお、半田ペーストの塗布条件及び半田条件を調整して熱処理後の半田層の厚みが10～50 μ mになるようにするのが良い。また、熱処理による熱電素子の特性劣化を防止するため、半田粉末の融点を400℃以下にするのが良い。

【0057】

本発明に用いるボイド形成剤は、半田リフロー時に昇華するもの、つまり半田

粉末よりも低融点の樹脂であれば、どのようなものでも使用可能であるが、パラフィンワックスや、ポリビニルアルコール等の固形樹脂体を例示することができる。

【0058】

ボイドの大きさと形状は、ボイド形成剤の大きさと形状によって制御でき、ボイドを略球状又は球が押しつぶされた扁平形状にしたい時にはボイド形成剤を球形や卵形状に、略円柱形状にしたい時にはボイド形成剤を円柱形状にすれば良い。

【0059】

ボイド8には半田リフロー時の雰囲気である N_2 ガスが充満されることになるが、このボイド8を含むことによって、半田層6は弾塑性変形が可能となり、熱電素子5と支持基板1、2に生じる熱膨張差による応力を吸収することができる。もちろん、この応力を無限に吸収できるわけではないが、接合層に融点 $400^{\circ}C$ 以下であり、かつ90%以上の S_n に対し10%以下の S_b を含む S_n-S_b 半田、または60%以上の A_u に対し40%以下の S_n を含む A_u-S_n 半田を用いることによって、実用温度($-40^{\circ}C \sim 85^{\circ}C$)において、製品寿命の長い熱電モジュールを提供することが可能となる。

【0060】

このようにして得られた半田層6は、8MPa以上、特に10MPa以上、さらには12MPa以上の接合強度を有することができる。

【0061】

【実施例】

熱電素子の出発原料には、平均粒径 $35\mu m$ 、純度99.99%以上の Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 、及び Bi_2Se_3 を準備した。これらの化合物からN型として $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 、P型として $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ となるように混合した。なおN型にはドーパントとして SbI_3 を0.09重量部添加した。

【0062】

上記の混合粉末を用いて、直径20mm、厚み5mmの成形体をプレス法にて作製し、これを水素気流中 $400^{\circ}C$ で5時間焼成し、仮焼体を作製した。

【0063】

次いで、仮焼体をカーボン製で円柱状のダイスにセットし、同じくカーボン製の圧縮通電用パンチで上下から挟み込み、焼結炉内にセッティングし、炉内をArで置換した後、緻密化処理を行った。焼成は温度450℃、加圧圧力50 MPaで10分間保持し、 $\phi 30 \times 3$ mmのインゴット状の焼結体を得た。

【0064】

このインゴット状の焼結体は、相対密度が98.2%以上であり、マイクロビッカース硬度Hvは0.71 GPa以上と非常に高いものであった。しかるのち、ワイヤーソーと平面研削盤を使って、このインゴットを厚さ0.9 mmになるようにウェハ状に薄肉加工した。

【0065】

次に、ウェハ状の焼結体に対し、Ni-B系の無電解メッキにより3 μ mのNiメッキ層7aを形成した。このNiメッキ層7aは、塩化パラジウム等による活性化処理の後、塩化Niと還元剤としての水酸化硼素化合物を含むメッキ液によって、Ni 98%に対して、B（ボロン）2%となるようにして得た。

【0066】

また、Niメッキ層7aの上に、Auメッキを施すことによりAuメッキ層7bを形成した。Auメッキ層7bの厚みは、0.2 μ mとした。

【0067】

上記のようにしてNiメッキ層7aおよびAuメッキ層7bからなるメッキ層7を形成したウェハ状の焼結体に対し、ダイシング加工を行って、縦0.7 mm、横0.7 mm、長さ0.9 mmの熱電素子5を得た。

【0068】

次に、長さ10 mm×巾10 mm×厚み0.3 mmのアルミナセラミックからなる絶縁性の支持基板2を準備し、主面に配線導体となる銅板を接合し、さらに銅板からなる配線導体3、4の上に、クリーム状の半田ペーストをメタル製版を使って塗布し、この支持基板1、2で熱電素子5を挟持するようにしてリフロー処理を行った。

【0069】

なお、半田ペーストは、半田粉末に対してボイド形成剤として、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の球状パラフィンワックス、一辺が $3 \mu\text{m}$ の立方体、直径 $3 \mu\text{m}$ 、長さ $3 \mu\text{m}$ の円柱状パラフィンワックス及び最大直径 $3 \mu\text{m}$ 、長さ $3 \mu\text{m}$ の卵形状のパラフィンワックスを添加した。

【0070】

このようにして得られたN型熱電素子5a30個とP型熱電素子5b30個を用いて、図1、2に示す熱電モジュールを得た。

【0071】

なお、半田層6中のボイドの平均径及び面積比は、X線写真を撮影して測定して、非破壊測定を行うとともに、半田層の断面を走査型電子顕微鏡写真で観察し、形状の確認と補正を行った。ここで、平均径及び面積比は支持基板への投影形状及びその面積である。また、ボイドの平均径は、最大長さによって表現した。

【0072】

この熱電モジュールに対し、 $2000\text{G}/0.5\text{msec}$ の衝撃パルスをXYZの各方向に繰り返し与え、外観や熱電性能に劣化が出た回数を耐衝撃性とした。

【0073】

また、熱電モジュールに対し、接合強度を測定した。接合強度は、熱電素子に半田付けした支持基板を引き剥がすのに必要な力を、インストロン製万能試験機1125型で測定することによって行った。

【0074】

さらに、熱電性能を測定した。即ち、熱電性能指数Zは、式 $Z = S^2 / \rho k$ （Sはゼーベック係数、 ρ は抵抗率、kは熱伝導率である）より算出し、初期値とした。次いで、30分おきに熱電モジュールを、 $-40^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の雰囲気暴露し、5000サイクル繰り返した後の熱電性能を測定し、初期値に対する変化率を評価した。なお、熱伝導率はレーザーフラッシュ法により、ゼーベック係数、比抵抗は真空理工社製熱電能評価装置により、それぞれ 20°C の条件下で測定した。結果を表1に示した。

【0075】

【表 1】

試料 No.	半田層										特性				
	組 成				融点 ℃	厚み μm	ボイド 形成剤 形状	含有ボイド			耐衝 撃性 回	接合 強度 MPa	性能指数		
	種類	含有量	種類	Sb				形状	平均径	面積比			初期値 ×10 ³ /K	変化率 %	
		モル%		モル%					μm	%					
* 1	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	0	28	12	3.3	8.7	
2	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	1.2	1528	12	3.3	3.1	
3	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	3.2	2005	13	3.3	0.8	
4	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	5.2	2307	13	3.3	0.6	
5	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	8.0	2457	12	3.3	0.5	
6	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	10.0	2542	13	3.3	0.4	
7	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	12.0	2472	13	3.3	0.5	
8	Sn	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	16.0	2288	13	3.3	1.1	
9	Sr	95	Sb	5	240	30	球	扁平	50	19.2	1890	12	3.3	2.5	
10	Sr	95	Sb	5	240	50	球	扁平	1	4.8	2334	11	3.3	0.4	
11	Sr	95	Sb	5	240	50	球	扁平	10	4.8	2471	12	3.3	0.4	
12	Sr	95	Sb	5	240	50	球	扁平	20	4.8	2374	12	3.3	0.6	
13	Sr	95	Sb	5	240	50	球	扁平	50	4.8	2010	12	3.3	1.5	
14	Sr	95	Sb	5	240	50	球	扁平	100	4.8	1028	12	3.3	3.9	
15	Sr	95	Sb	5	240	10	球	扁平	10	9.6	1132	12	3.3	4.0	
16	Sr	95	Sb	5	240	20	球	扁平	10	9.6	1535	12	3.3	3.0	
17	Sr	95	Sb	5	240	40	球	扁平	10	9.6	1543	12	3.3	3.0	
18	Sr	95	Sb	5	240	50	球	扁平	10	9.6	1267	12	3.3	3.6	
19	Au	80	Sn	20	280	30	立方体	立方体	10	9.6	1047	12	3.3	4.7	
20	Au	80	Sn	20	280	30	卵	扁平	10	9.6	1345	12	3.3	3.6	
21	Au	80	Sn	20	280	30	円柱	円柱	10	9.6	1282	12	3.3	3.8	
22	Au	50	Sn	50	420	30	球	球	10	9.6	1006	8	3.3	4.5	
23	Au	60	Sn	40	350	30	球	扁平	10	9.6	1027	9	3.3	4.3	
24	Au	80	Sn	20	280	30	球	扁平	10	9.6	1314	12	3.3	3.7	

* 印は本発明の範囲外の試料である。

【0076】

ボイドの面積比が1～20%である本発明の試料No. 2～24は、1500回以上の衝撃や5000回以上の温度サイクルに耐えることができ、性能指数の変化率も5%以下と極めて信頼性の高いことがわかった。

【0077】

特に、平均径が50 μm、ボイドの面積比が3～18%の試料No. 3～8は、耐衝撃性が2000回以上、性能指数の変化率が2%以下であった。さらに、ボイドの面積比が3～18%の試料No. 3～8は、耐衝撃性が2300回以上、性能指数の変化率が1%以下であった。

【0078】

一方、半田層にボイドを含まない本発明の範囲外のNo. 1は、衝撃回数が28回、性能指数の変化率が8.7%であり、温度サイクルによって熱電性能が大きく劣化し、信頼性に乏しいことがわかった。

【0079】

【発明の効果】

本発明は、熱電素子と基板との間に設けられ、両者を接合する半田層の各々に存在するボイドの割合を支持基板への投影面積の面積比率で1～20%とすることにより、熱電素子と支持基板の接合信頼性を高めた熱電モジュールを実現することができる。

【0080】

特に、半田層にSn-Sb半田又はAu-Sn半田を用い、半田層の厚み、ボイドの平均径及び密度（面積比 S_v/S_t ）を制御することによって、極めて接合信頼性の高い熱電モジュールとすることが可能となった。

【図面の簡単な説明】**【図1】**

熱電モジュールを示す概略斜視図である。

【図2】

本発明の熱電モジュールの熱電素子接合部を示す拡大図である。

【図3】

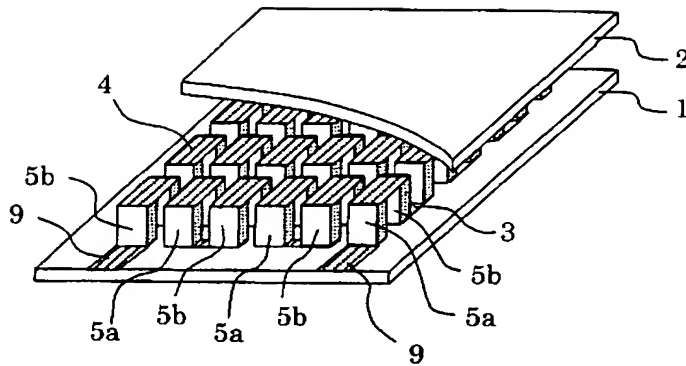
本発明の熱電モジュールの半田層に存在するボイドの一例を示す断面図である。

【符号の説明】

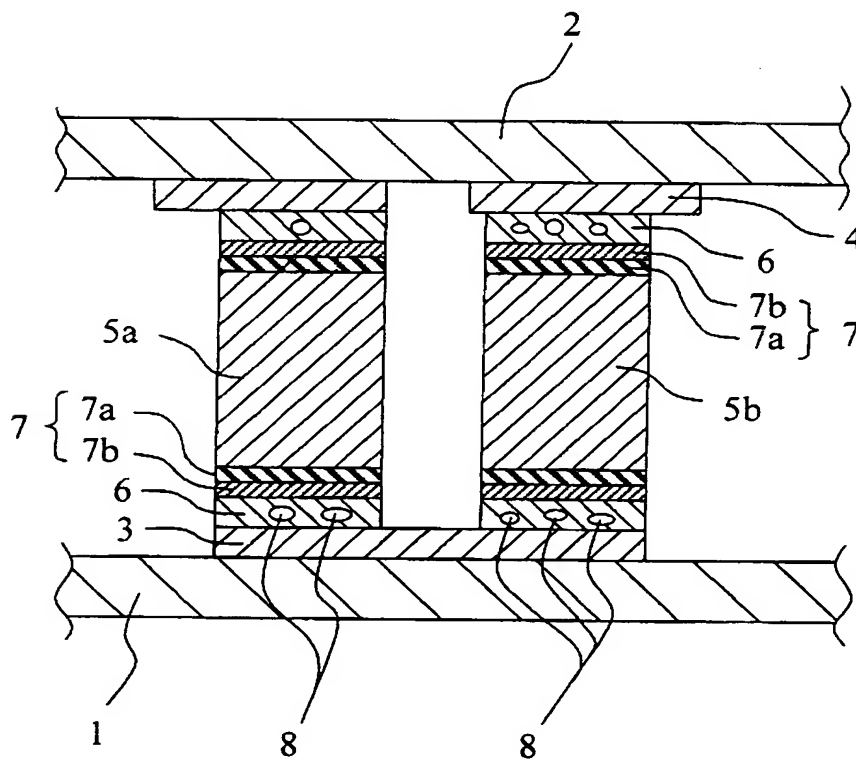
- 1、2・・・支持基板
- 3、4・・・配線導体
- 5・・・熱電素子
 - 5a・・・N型熱電素子
 - 5b・・・P型熱電素子
- 6・・・半田層
- 7・・・メッキ層
 - 7a・・・Niメッキ層
 - 7b・・・Auメッキ層
- 8・・・ボイド
- 9・・・外部接続端子

【書類名】 図面

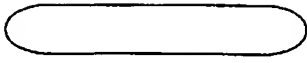
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低コストながら接合信頼性の高い熱電モジュール及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 支持基板 1、2 と、複数の熱電素子 5 と、該熱電素子 5 と前記支持基板 1、2 に挟持されるように設けられた半田層 6 とを具備し、該半田層 6 に含まれるボイドを前記支持基板 1、2 の主面に投影したボイド投影面積が前記半田層 6 の全面積の 1～20%であることを特徴とし、特に前記半田層 6 の厚みが、 $10\sim 50\mu\text{m}$ であり、前記ボイド 8 の平均径が、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 、であることが好ましい。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 1 8 6 8 5 3
受付番号	5 0 2 0 0 9 3 7 8 6 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 6 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 6月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 1 8 6 8 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 8 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
氏 名	京セラ株式会社